

10/004733

L9 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
 AN 1994:55335 CAPLUS  
 DN 120:55335  
 TI Biodegradable polyurethanes and manufacture thereof  
 IN Hatakeyama, Hyoe; Hirose, Shigeo; Nakamura, Kunio  
 PA Kogyo Gijutsuin, Japan.  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G018-64  
 ICS C08G018-36  
 CC 35-5 (Chemistry of Synthetic High Polymers)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05186556	A2	19930727	JP 1991-33402	19910204 <--
PRAI	JP 1991-33402		19910204		
AB	The title polymers contain vegetable-derived segment from starch or derivs., molasses, polysaccharide agricultural wastes, and hydroxy group-contg. vegetable oil products. A soln. obtained by adding 4 g polyethylene glycol to 1 g soln. from 1 part corn starch and 1 parts polyethylene glycol (mol. wt. 400) was treated with 5 drops dimethyltin laurate, 0.25 g water, and 0.25 g silicone foaming regulator, then stirred with 5 g crude MDI to give a biodegradable foam losing 6.7% wt. in 12 wk in soil.				
ST	biodegradable polyurethane foam starch; molasses biodegradable polyurethane foam; waste polysaccharide biodegradable polyurethane foam; vegetable oil biodegradable polyurethane foam				
IT	Urethane polymers, preparation RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation) (manuf. of, biodegradable, cellular)				
IT	Molasses (polyurethane derivs., cellular, biodegradable)				
IT	Wastes (cooking oil, polyurethane derivs., cellular, biodegradable)				
IT	152390-14-2P RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation) (manuf. of, cellular, biodegradable)				
RN	152390-14-2P				

L9 ANSWER 2 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
 AN 1993-269849 [34] WPIDS  
 DNC C1993-120377  
 TI Biodegradable polyurethane - contg. segment from (modified) starch, treacle, agricultural waste contg. polysaccharide modified vegetable oil with hydroxy gp..  
 DC A25 A60  
 PA (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY  
 CYC 1  
 PI JP 05186556 A 19930727 (199334)\* 4p C08G018-64 <--  
 JP 2663390 B2 19971015 (199746) 3p C08G018-64  
 ADT JP 05186556 A JP 1991-33402 19910204; JP 2663390 B2 JP 1991-33402 19910204  
 FDT JP 2663390 B2 Previous Publ. JP 05186556  
 PRAI JP 1991-33402 19910204  
 IC ICM C08G018-64  
 ICS C08G018-36  
 AB JP 05186556 A UPAB: 19931119  
 Polyurethane has at least one segment selected from (a) starch or modified starch, (b) treacle, (c) agricultural waste materials comprising polysaccharides or (d) modified vegetable oil having OH gps. (a) includes acetylated corn starch or carboxymethylated potato starch, (c) includes

orange peel, husk of a soy bean or shell of a peanut; (d) includes oxidised vegetable oil or epoxidised vegetable oil.

The polyurethane is prepd. as follows; (1) the cpd. (a) (b), (c) or (d) is dissolved in organic solvents, (2) polyisocyanate is added and (3) polymerisation is carried out. The organic solvent includes THF polyol (e.g. polyethyleneglycol) or pref. dioxane. The solvent may contain organic polyols e.g. ethylene-glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, trimethylolpropane, glycerine, sorbitol, polyethyleneglycol, polyetherpolyol, polycaprolactone, polyester, polybutadiene or acrylpolyol. The polyisocyanate includes hexamethylene-diisocyanate, isophoronediiisocyanate or hexamethylenediiisocyanate.

USE/ADVANTAGE - Polyurethane decomposable with micro-organisms is obtd. efficiently.

In an example, 1 pt. wt. of corn starch and 1 pt. wt. of polyethylene glycol (400 of molecular wt) were mixed to give the soln. 4g of ethylene-glycol was added. 5 drops of Sn-dimethyldodecanoate, 0.25g of water and 0.25g of Si foaming agents were mixed. 5g of crude MDI was added and agitated. The mixt. was fed into a mould to give the polyurethane foam. The foam was buried in soil and kept at 28C. After 3 weeks, the foam had decreased from 100 to 97.8%, and after 12 weeks to 93.3 %.

Dwg.0/0

FS

CPI

FA

AB

MC

CPI: A03-A; A05-G; A09-A

L9 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2003 JPO on STN

AN 1993-186556 JAPIO

TI BIODEGRADABLE POLYURETHANE AND ITS PRODUCTION

IN HATAKEYAMA HYOE; HIROSE SHIGEO; NAKAMURA KUNIO

PA AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

PI JP 05186556 A 19930727 Heisei

AI JP 1991-33402 (JP03033402 Heisei) 19910204

PRAI JP 1991-33402 19910204

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1993

IC ICM C08G018-64

ICS C08G018-36

AB PURPOSE: To solve the problem of disposal of polyurethane by providing a biodegradable polyurethane.

CONSTITUTION: A biodegradable polyurethane containing a segment derived from at least one vegetable component selected among (i) starch or a modified product thereof, (ii) molasses, (iii) an agricultural polysaccharide waste and (iv) a hydroxy-modified vegetable oil. A process for producing a biodegradable polyurethane comprising reacting a polyisocyanate with an organic solvent solution of at least one vegetable component selected among (i) starch or a modified product thereof, (ii) molasses, (iii) an agricultural polysaccharide waste and (iv) a hydroxy-modified vegetable oil.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

=>

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186556

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 18/64	NER	8620-4J		
18/36	NDS	8620-4J		

審査請求 有 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-33402

(22)出願日 平成3年(1991)2月4日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 畠山 兵衛

茨城県つくば市東1丁目1番4号 工業技術院製品科学研究所内

(72)発明者 廣瀬 重雄

茨城県つくば市東1丁目1番4号 工業技術院製品科学研究所内

(72)発明者 中村 邦雄

埼玉県入間郡日高町武蔵台7-10-6

(74)指定代理人 工業技術院製品科学研究所長

(54)【発明の名称】 生分解性ポリウレタン及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 生分解性のポリウレタンを開発することで、ポリウレタン廃棄処理上の問題を解決する。

【構成】 (i)でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタン。

(i)でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) でんぷん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii) 多糖類系農産廃棄物及び(iv) 植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタン。

【請求項2】 (i) でんぷん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii) 多糖類系農産廃棄物及び(iv) 植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製造方法。

【請求項3】 該溶液がポリオール化合物を含有する請求項2の方法。

【請求項4】 該有機溶媒が液状ポリオール化合物である請求項2の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は生分解性を有するポリウレタン及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】これまでに生産されてきた合成高分子は、古くから存在する天然高分子とは異なり、自然の循環システムには組み入れにくい、廃棄プラスチックは地球環境の劣化を引き起こし大きな問題となっている。一方、綿、麻、木材、植物油、でんぷん等の植物性成分は廃棄されれば土壤中に微生物によって自然に分解され、再び炭酸ガスや肥料として植物に取り込まれる。

【0003】本発明者らは、合成高分子に生分解性を付与する方法を鋭意研究中のところ、植物成分を分子中に組み込んだタイプのポリウレタンが微生物によって分解されることを見出した。このようなタイプの生分解性ポリウレタンは従来全く知られていない。本発明による生分解性ポリウレタンはプラスチック廃棄物による地球環境問題を解決するための有効な方法となり得るものである。

【0004】

【発明の課題】そこで、本発明は、生分解性を有する新規なポリウレタン及びその製造方法を提供することをその課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(i) でんぷん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii) 多糖類系農産廃棄物及び(iv) 植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタンが提供される。

【0006】本発明によれば、(i) でんぷん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii) 多糖類系農産廃棄物及び(iv) 植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを

造方法が提供される。

【0007】本発明において植物成分として用いるでんぷんは、トウモロコシ、小麦、米、ジャガイモ、さつまいも等を原料として得られる各種でんぷんが挙げられる。また、でんぷん変性体としては、でんぷん中の水酸基の一部に反応試薬を反応させたもので、アセチル化物、エーテル化物、カルボキシメチル化物等が挙げられる。

【0008】糖みとしては、精製糖みつの他、廃糖みつが挙げられる。多糖類系農産廃棄物としては、大豆カス、みかんの皮、落下生殻等が挙げられる。なお、前記多糖類には、でんぷんの他、ペクチン等が含まれる。

【0009】植物油の水酸基含有変性体としては、天ぷら油の廃油等の植物油の酸化物の他、不飽和脂肪酸を含む植物油をエポキシ化した後、エポキシ環を開環ないし重合させたもの等が挙げられる。

【0010】本発明のポリウレタンは、前記した植物成分由来のセグメントを含有するものであり、その植物成分を有機溶媒に溶解し、これにポリイソシアネートを添加し、重合反応させることによって製造される。ポリウレタンのフィルムや樹脂を得るには、触媒又は加熱により重合生成物を硬化させる。また、発泡体を得るには、重合生成物に水、発泡剤及び触媒を加えて反応させる。このような反応方法は従来良く知られており、従来公知の方法により実施される。

【0011】ポリイソシアネートとしては、脂肪族系ポリイソシアネート、脂環族系ポリイソシアネートおよび芳香族系ポリイソシアネートの他、それらの変性体が含まれる。脂肪族系ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられ、脂環族系ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。芳香族系ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等が挙げられる。ポリイソシアネート変性体としては、例えば、ウレタンプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートビューレット、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリマー、イソホロンジイソシアネートトリマー等が挙げられる。

【0012】植物成分を溶解させる有機溶媒としては、テトラヒドロフランや、ジオキサン等の植物成分を溶解するものであればよい。また、植物成分の溶液には、従来一般に用いられているポリエーテル系やポリエステル系のポリオール化合物を添加溶解させることができる。このポリオール化合物もポリイソシアネートと反応する。

【0013】このようなポリオール化合物としては、例

例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールアロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、ソルビトール等の低分子量ポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体等のポリエーテルポリオール；ポリカプロラクトン、ポリβ-メチル-δ-ブチロラクトン、ジオールと二塩基酸からのポリエステル等が挙げられる。その他、水酸基含有液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等が挙げられる。

【0014】本発明においては、植物成分を溶解させる有機溶媒として、液状のポリオール化合物を好ましく用いることができる。植物成分とポリオール化合物の使用割合は、植物成分100重量部に対し、ポリオール化合物0～5000重量部、好ましくは0～3000重量部の割合である。

【0015】ポリイソシアネートの使用割合は、植物成分とポリオール化合物との合計量100重量部に対し、10～1,000重量部、好ましくは10～900重量部の割合である。発泡体を得る場合には、植物成分、ポリオール化合物及びジイソシアネートの合計量100重量部に対し、水は0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部、発泡剤は0.001～0.5重量部、好ましくは0.02～0.25重量部の割合で用いられる。

【0016】本発明によれば、溶媒としてポリオール化合物を用いた場合には、植物成分：5～90重量%、好ましくは10～70重量%、ポリオール化合物：5～90重量%、好ましくは10～70重量%、ポリイソシアネート5～90重量%、好ましくは10～70重量%からなるポリウレタンを得ることができる。また、溶媒として、ポリオール化合物以外のものを用いる場合には、植物成分：5～90重量%、好ましくは10～70重量%

\*%、ポリオール化合物：0～90重量%、好ましくは10～70重量%、ポリイソシアネート5～90重量%、好ましくは10～70重量%からなるポリウレタンを得ることができる。一般的には、ポリウレタン中のポリオール化合物／植物成分の重量比は0～20、好ましくは0～10の範囲にするのが良い。

【0017】

【発明の効果】本発明のポリウレタンは、そのセグメントとして植物成分由来の微生物分解性セグメントを含有することから、生分解性を有するものである。本発明のポリウレタンは、フィルム、成形体、繊維、発泡体、接着剤、エラストマー等の各種形態において用いられる。また、本発明のポリウレタンは、安値な植物成分を用いて製造されることから、その製造コストも安価であるという利点を有する。

【0018】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において示す部は重量部である。

【0019】実施例1

でんぷん（コーンスターチ）1部とポリエチレングリコール（分子量400）1部を加熱して溶液を得た。この溶液1gにポリエチレングリコールを4g加え、得られた溶液に室温でラウリン酸ジメチルスズ5滴、水0.25g及びシリコン系整泡剤0.25gを加えてよく攪拌した。さらにクルードMDIを5g加えて攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止した。発泡が充分進行した後、さらに生成物を一夜放置した。次にこのようにして得たポリウレタンフォームについて、その試験片を作成し、これを森林から採取した土壌中で28℃、湿度80%の恒温恒湿室中で放置した。表1に放置期間及びその時点での試料の重量減少率を示す。なお、比較のために、ポリエチレングリコールとMDIから同一条件で調製したポリウレタンを用いて同種の試験を行った。表1にその結果も合わせて記載する。

【表1】

期 間 (週)	重量減少率 (%)	
	本発明品	比較品
3	2.2	0.8
6	4.2	1.9
12	6.7	3.2

実施例2

糖みつ100部をポリエチレングリコール400部に溶解して溶液を得た。この溶液5gを実施例1で示したのと同じ条件で反応させポリウレタンフォームを得た。※50

※得られたフォームについて、実施例1と同様にしてその生分解性試験を行った。その結果を表2に示す。

【表2】

期間 (週)	重量減少率 (%)
3	2.3
6	4.5
12	7.2

## 実施例3

\*ポリウレタンフォームを作り、そのフォームの生分解性

実施例2において、糖みつの代りに植物油の水酸基含有量を調べた。その結果を表3に示す。

変性体(でんぶん油の廃油)を用いた以外は同様にして\*10 【表3】

期間 (週)	重量減少率 (%)
3	1.3
6	3.3
12	5.9

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	(12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A)
(11) 【公開番号】 特開平 5 - 1 8 6 5 5 6	(11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent (1993-186556) Heisei 5-186556
(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 7 月 2 7 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] (1993.7.27)
(54) 【発明の名称】 生分解性ポリウレタン及びその 製造方法	(54)[TITLE of the Invention] A biodegradable polyurethane and its manufacturing method
(51) 【国際特許分類第 5 版】 C08G 18/64 8620-4J 18/36 8620-4J	(51)[IPC Int. Cl. 5] NER C08G 18/64 NER 8620-4J 18/36 NDS 8620-4J NDS
【審査請求】 有	[REQUEST FOR EXAMINATION] Yes
【請求項の数】 4	[NUMBER OF CLAIMS] 4
【全頁数】 4	[NUMBER OF PAGES] 4
(21) 【出願番号】 特願平 3 - 3 3 4 0 2	(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application (1991-33402)

Heisei 3-33402

(22) 【出願日】 (22)[DATE OF FILING]  
平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 2 月 4 日 (1991.2.4)

(71) 【出願人】 (71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】 [ID CODE]  
0 0 0 0 0 1 1 4 4 000001144

【氏名又は名称】 [NAME OR APPELLATION]  
工業技術院長 Chief of Agency of Industrial Science and Technology

【住所又は居所】 [ADDRESS or DOMICILE]  
東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(72) 【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 [NAME OR APPELLATION]  
畠山 兵衛 Hyoe Hatakeyama

【住所又は居所】 [ADDRESS or DOMICILE]  
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 4 号 工業技術院製品科学研究所内

(72) 【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 [NAME OR APPELLATION]  
廣瀬 重雄 Shigeo Hirose



【住所又は居所】  
 茨城県つくば市東1丁目1番4  
 号 工業技術院製品科学研究所  
 内

[ADDRESS or DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】  
 中村 邦雄

[NAME OR APPELLATION]  
 Kunio Nakamura

【住所又は居所】  
 埼玉県入間郡日高町武蔵台7-  
 10-6

[ADDRESS or DOMICILE]

(74) 【指定代理人】

(74)[designation representative]

【氏名又は名称】  
 工業技術院製品科学研究所長

[NAME OR APPELLATION]  
 The head of the institute-of-technology  
 Industrial Products Research Institute

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

【目的】  
 生分解性のポリウレタンを開発  
 することで、ポリウレタン廃棄  
 処理上の問題を解決する。

[PURPOSE]  
 The problem on polyurethane waste processing  
 is solved by developing a biodegradable  
 polyurethane.

【構成】  
 (i) でんぷん又はその変性体、(ii)  
 糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物  
 及び(iv)植物油の水酸基含有変  
 性体の中から選ばれる少なくと  
 も一種の植物成分由来のセグメ

[CONSTITUTION]  
 The biodegradable polyurethane which contains  
 the segment derived from at least 1 type of  
 plant component chosen from the (i) starch or  
 its denatured object, the (ii) molasses, (iii) a  
 polysaccharide group agricultural waste, and

ントを含有する生分解性ポリウレタン。(i) でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製造方法。

(iv) hydroxyl-containing denatured object of the vegetable oil.

A polyisocyanate is made to react to the organic-solvent solution of at least 1 type of plant component chosen from (i) starch or its denatured object, the (ii) molasses, a polysaccharide (iii) group agricultural waste, and hydroxyl-containing denatured object of the (iv) vegetable oil.

The manufacturing method of the biodegradable polyurethane characterized by the above-mentioned.

**【特許請求の範囲】****[CLAIMS]****【請求項 1】**

(i) でんぷん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタン。

**[CLAIM 1]**

A biodegradable polyurethane which contains a segment derived from at least 1 type of plant component chosen from (i) starch or its denatured object, (ii) molasses, (iii) polysaccharide group agricultural waste, and (IV) hydroxyl-containing denatured object of vegetable oil.

**【請求項 2】**

(i) でんぷん又はその変性体、(ii) 糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製造方法。

**[CLAIM 2]**

A manufacturing method of the biodegradable polyurethane, in which a polyisocyanate is made to react to the organic-solvent solution of at least 1 type of plant component chosen from (i) starch or its denatured object, (ii) molasses, (iii) a polysaccharide group agricultural waste, and (iv) hydroxyl-containing denatured object of the vegetable oil.

**【請求項 3】****[CLAIM 3]**

該溶液がポリオール化合物を含む  
有する請求項 2 の方法。

The method of Claim 2 wherein this solution  
contains a polyol compound.

**【請求項 4】**

該有機溶媒が液状ポリオール化  
合物である請求項 2 の方法。

**[CLAIM 4]**

The method of Claim 2 wherein this organic  
solvent is a liquid polyol compound.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION of the  
INVENTION]****【0001】****[0001]****【産業上の利用分野】**

本発明は生分解性を有するポリ  
ウレタン及びその製造方法に関  
するものである。

**[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to the polyurethane which  
has biodegradability, and its manufacturing  
method.

**【0002】****[0002]****【従来の技術及びその問題点】**

これまでに生産されてきた合成  
高分子は、古くから存在する天  
然高分子とは異なり、自然の循  
環システムには組み入れにくい  
ため、廃棄プラスチックは地球  
環境の劣化を引き起こし大きな  
問題となっている。一方、綿、  
麻、木材、植物油、でんぷん等  
の植物性成分は廃棄されれば土  
壌中に微生物によって自然に分  
解され、再び炭酸ガスや肥料と  
して植物に取り込まれる。

**[PRIOR ART and its problems]**

The synthetic macromolecule produced until  
now differs from the naturally occurring  
polymers which exist since old times, and since  
it is hard to include in a natural circulation  
system, a scrap plastic causes deterioration of  
earth environment and poses a major problem.  
On the other hand, if plant components, such as  
cotton, hemp, a timber, a vegetable oil, and this  
starch, are discarded, they will be naturally  
degraded by microorganisms into soil, and the  
plant receives as carbon dioxide or a fertilizer  
again.

**【0003】**

本発明者らは、合成高分子に生分解性を付与する方法を鋭意研究中のところ、植物成分を分子中に組み込んだタイプのポリウレタンが微生物によって分解されることを見出した。このようなタイプの生分解性ポリウレタンは従来全く知られていない。本発明による生分解性ポリウレタンはプラスチック廃棄物による地球環境問題を解決するための有効な方法となり得るものである。

**[0003]**

The present inventors discovered that the polyurethane of the type which integrated the plant component into the molecule was degraded by microorganisms the place which is earnest studying the method of providing biodegradability to a synthetic macromolecule. The such type biodegradable polyurethane is not known at all conventionally. The biodegradable polyurethane by this invention can serve as an effective method for solving the global environment problems by the plastic waste.

**【0004】****【発明の課題】**

そこで、本発明は、生分解性を有する新規なポリウレタン及びその製造方法を提供することをその課題とする。

**[0004]****【PROBLEM to be solved by the Invention】**

Then, this invention makes it the task to provide the new polyurethane which has biodegradability, and its manufacturing method.

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、(i) でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分由来のセグメントを含有する生分解性ポリウレタンが提供される。

**[0005]****【MEANS to solve the Problem】**

According to this invention, a biodegradable polyurethane is provided which contains a segment derived from at least 1 type of plant component chosen from (i) starch or its denatured object, (ii) molasses, (iii) a polysaccharide group agricultural waste, and (iv) hydroxyl-containing denatured object of vegetable oil.

**【0006】**

本発明によれば、(i) でんぷん又はその変性体、(ii)糖みつ、(iii)多糖類系農産廃棄物及び(iv)植物油の水酸基含有変性体の中から選ばれる少なくとも一種の植物成分の有機溶媒溶液にポリイソシアネートを反応させることを特徴とする生分解性ポリウレタンの製造方法が提供される。

**[0006]**

According to this invention, a manufacturing method of biodegradable polyurethane is provided wherein a polyisocyanate is made to react to the organic-solvent solution of at least 1 type of plant component chosen from (i) starch or its denatured object, (ii) molasses, (iii) polysaccharide group agricultural waste, and (iv) hydroxyl-containing denatured object of vegetable oil.

**【0007】**

本発明において植物成分として用いるでんぷんは、トウモロコシ、小麦、米、ジャガイモ、さつまいも等を原料として得られる各種でんぷんが挙げられる。また、でんぷん変性体としては、でんぷん中の水酸基の一部に反応試薬を反応させたもので、アセチル化物、エーテル化物、カルボキシメチル化物等が挙げられる。

**[0007]**

The various starch from which the starch used as a plant component in this invention is obtained considering corn, wheat, a rice, a potato, a sweet potato, etc. as a raw material are mentioned.

Moreover, as a starch denatured object of this, the reaction reagent was made to react to one part of the hydroxyl group in a starch, and an acetylated substance, an ether compound, the carboxymethylation thing, etc. are mentioned.

**【0008】**

糖みとしては、精製糖みつの他、廃糖みつが挙げられる。多糖類系農産廃棄物としては、大豆カス、みかんの皮、落下生殻等が挙げられる。なお、前記多糖類には、でんぷんの他、ペクチン等が包含される。

**[0008]**

As a molasses, blackstrap molasses besides refined molasses is mentioned.

As a polysaccharide group agricultural waste, soybean dregs, the skin of a mandarin orange, a fall student chaff, etc. are mentioned.

In addition, pectin besides a starch etc. is included by said polysaccharide.

**【0009】****[0009]**

植物油の水酸基含有変性体としては、天ぷら油の廃油等の植物油の酸化物の他、不飽和脂肪酸を含む植物油をエポキシ化した後、エポキシ環を開環ないし重合させたもの等が挙げられる。

After carrying out epoxidation of the vegetable oil containing unsaturated fatty acid besides the oxide of vegetable oils, such as a waste oil of tempura oil, as a hydroxyl-containing denatured object of a vegetable oil, that which ring-opens or polymerized the epoxy ring is mentioned.

**【0010】**

本発明のポリウレタンは、前記した植物成分由来のセグメントを含有するものであり、その植物成分を有機溶媒に溶解し、これにポリイソシアネートを添加し、重合反応させることによって製造される。ポリウレタンのフィルムや樹脂を得るには、触媒又は加熱により重合生成物を硬化させる。また、発泡体を得るには、重合生成物に水、発泡剤及び触媒を加えて反応させる。このような反応方法は従来良く知られており、従来公知の方法により実施される。

**[0010]**

The polyurethane of this invention contains the segment derived from the above-mentioned plant component.

The plant component is dissolved in an organic solvent, a polyisocyanate is added to this, it manufactures by carrying out the polymerization reaction.

In order to obtain the film and resin of a polyurethane, the polymerization product is hardened by a catalyst or heating.

Moreover, in order to obtain a foam, water, a foaming agent, and a catalyst are made to add and react to the polymerization product.

Such a reaction method is learned well conventionally, it implements by the conventionally well-known method.

**【0011】**

ポリイソシアネートとしては、脂肪族系ポリイソシアネート、脂環族系ポリイソシアネートおよび芳香族系ポリイソシアネートの他、それらの変性体が包含される。脂肪族系ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられ、脂環族系ポリイソシアネートとしては、例えば、イ

**[0011]**

As a polyisocyanate, those denatured objects besides an aliphatic group polyisocyanate, an alicyclic group polyisocyanate, and an aromatic polyisocyanate are included.

As an aliphatic group polyisocyanate, a hexamethylene diisocyanate is mentioned, for example, as an alicyclic group polyisocyanate, an isophorone diisocyanate is mentioned, for example.

As an aromatic polyisocyanate, a tolylene

ソホロンジイソシアネートが挙げられる。芳香族系ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等が挙げられる。ポリイソシアネート変性体としては、例えば、ウレタンプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートビューレット、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリマー、イソホロンジイソシアネートトリマー等が挙げられる。

diisocyanate, a xylylene diisocyanate, a diphenylmethane diisocyanate, a polymeric diphenylmethane diisocyanate, a triphenylmethane triisocyanate, a tris (isocyanate phenyl) thio phosphate, etc. are mentioned, for example.

As a polyisocyanate denatured object, a urethane prepolymer, a hexamethylene diisocyanate burette, a hexamethylene diisocyanate, a trimer, an isophorone diisocyanate trimer, etc. are mentioned, for example.

**【0012】**

植物成分を溶解させる有機溶媒としては、テトラヒドロフランや、ジオキサン等の植物成分を溶解するものであればよい。また、植物成分の溶液には、従来一般に用いられているポリエーテル系やポリエステル系のポリオール化合物を添加溶解させることができる。このポリオール化合物もポリイソシアネートと反応する。

**[0012]**

What is sufficient is just to dissolve tetrahydrofuran and plant components, such as a dioxane, as an organic solvent in which a plant component is dissolved.

Moreover, the solution of a plant component can be made to add-dissolve the polyol compound of a polyether group or a polyester group generally used conventionally.

This polyol compound also reacts with a polyisocyanate.

**【0013】**

このようなポリオール化合物としては、例えば、エチレングリ

**[0013]**

As such a polyol compound, they are low-molecular-weight polyols, such as an

コール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、ソルビトール等の低分子量ポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体等のポリエーテルポリオール；ポリカプロラクトン、ポリβ-メチルーδ-ブチロラクトン、ジオールと二塩基酸からのポリエステル等が挙げられる。その他、水酸基含有液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等が挙げられる。

ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a trimethylol propane, glycerol, a triethanolamine, and sorbitol, for example.;

Polyether polyols, such as polyethyleneglycol, polypropylene glycol, the polytetramethylene glycol, and ethylene oxide / propylene-oxide copolymer;

A polycaprolactone, a poly (beta)-methyl-(delta)- butyrolactone, the polyester from a diol and a dibasic acid, etc. are mentioned.

In addition, a hydroxyl-containing liquid polybutadiene, a polycarbonate diol, an acryl polyol, etc. are mentioned.

#### 【0014】

本発明においては、植物成分を溶解させる有機溶媒として、液状のポリオール化合物を好ましく用いることができる。植物成分とポリオール化合物の使用割合は、植物成分100重量部に対し、ポリオール化合物0～5000重量部、好ましくは0～3000重量部の割合である。

#### [0014]

In this invention, the polyol compound liquid as an organic solvent in which a plant component is dissolved can be used preferably.

The using ratio of a plant component and a polyol compound is polyol compound 0-5000 weight-part to 100 weight-parts of plant components, preferably it is 0 to 3000 weight-parts in ratio.

#### 【0015】

ポリイソシアネートの使用割合は、植物成分とポリオール化合物との合計量100重量部に対

#### [0015]

The using ratio of a polyisocyanate is 10 to 1,000 weight-parts to 100 weight-parts of total amounts of a plant component and a polyol



し、10～1,000重量部、好ましくは10～900重量部の割合である。発泡体を得る場合には、植物成分、ポリオール化合物及びジイソシアネートの合計量100重量部に対し、水は0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部、発泡剤は0.001～0.5重量部、好ましくは0.02～0.25重量部の割合で用いられる。

compound;

Preferably it is 10 to 900 weight-parts in ratio.

When a foam is obtained, water is 0.1 to 20 weight-parts to 100 weight-parts of total amounts of a plant component, a polyol compound, and a diisocyanate, preferably 0.5 to 10 weight-parts and a foaming agent are 0.001 to 0.5 weight-parts, preferably it is used at a ratio of 0.02 to 0.25 weight-parts.

#### 【0016】

本発明によれば、溶媒としてポリオール化合物を用いた場合には、植物成分：5～90重量%、好ましくは10～70重量%、ポリオール化合物：5～90重量%、好ましくは10～70重量%、ポリイソシアネート5～90重量%、好ましくは10～70重量%からなるポリウレタンを得ることができる。また、溶媒として、ポリオール化合物以外のものを用いる場合には、植物成分：5～90重量%、好ましくは10～70重量%、ポリオール化合物：0～90重量%、好ましくは10～70重量%、ポリイソシアネート5～90重量%、好ましくは10～70重量%からなるポリウレタンを得ることができる。一般的には、ポリウレタン中のポリオール化合物／植物成分の重量比は0～20、好ましくは0～1

#### [0016]

According to this invention, when a polyol compound is used as a solvent, a polyurethane can be obtained comprising

Plant component : 5 to 90 weight%, preferably 10 to 70 weight%

Polyol compound : 5 to 90 weight%, preferably 10 to 70 weight%

Polyisocyanate : 5 to 90 weight%, preferably 10 to 70 weight%

Moreover, as a solvent, when using things other than a polyol compound, plant component : 5 to 90 weight%, preferably 10 to 70 weight%

Polyol compound : 0 to 90 weight%, preferably 10 to 70 weight%

The polyurethane which preferably consists of 10 to 70 weight% can be obtained.

Generally, the weight ratio of the polyol compound / plant component in a polyurethane is 0-20, and it is good to make it the range of 0-10 preferably.

0の範囲にするのが良い。

【0017】

[0017]

【発明の効果】

本発明のポリウレタンは、そのセグメントとして植物成分由来の微生物分解性セグメントを含むことから、生分解性を有するものである。本発明のポリウレタンは、フィルム、成形体、繊維、発泡体、接着剤、エラストマー等の各種形態において用いられる。また、本発明のポリウレタンは、安価な植物成分を用いて製造されることから、その製造コストも安価であるという利点を有する。

[ADVANTAGE of the Invention]

Since the polyurethane of this invention contains the biodegradable segment derived from a plant component as the segment, it has biodegradability.

The polyurethane of this invention is used in various forms, such as a film, a compact, fiber, a foam, an adhesive, and an elastomer.

Moreover, since the polyurethane of this invention is manufactured using a low price plant component, it has the advantage that the manufacturing cost is also cheap.

【0018】

[0018]

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において示す部は重量部である。

[EXAMPLES]

Next, an Example further demonstrates this invention in detail.

In addition, the section shown below is weight part.

【0019】

[0019]

実施例1

Example 1

でんぷん（コーンスターチ）1部とポリエチレングリコール（分子量400）1部を加熱して溶液を得た。この溶液1gにポリエチレングリコールを4g

1 part of this starch (cornstarch) and 1 part polyethyleneglycol (molecular weight 400) were heated, and the solution was obtained.

Five drops of lauric acid dimethyl tin, 0.25g of water, and 0.25g of silicone group foam

加え、得られた溶液に室温でラウリン酸ジメチルスズ5滴、水0.25g及びシリコン系整泡剤0.25gを加えてよく攪拌した。さらにクルードMDIを5g加えて攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止した。発泡が充分進行した後、さらに生成物を一夜放置した。次にこのようにして得たポリウレタンフォームについて、その試験片を作成し、これを森林から採取した土壌中で28℃、湿度80%の恒温恒湿室中で放置した。表1に放置期間及びその時点での試料の重量減少率を示す。なお、比較のために、ポリエチレングリコールとMDIから同一条件で調製したポリウレタンを用いて同種の試験を行った。表1にその結果も合わせて記載する。

【表1】

regulating agents could be added to the solution which added 4g of polyethyleneglycol to 1g of this solution, and was obtained at room temperature, and it was agitated.

5g of crude MDI is added and it is further agitated.

Churning was stopped when the foaming started.

After the foaming advanced sufficiently, overnight neglect of the product was further carried out.

Next, the test piece is created about the polyurethane foam which carried out in this way and was obtained.

This was left in the soil collected from the forest in 28 degrees C and the air conditioned room of 80 % of humidity.

A neglect period and the weight percentage reduction of the sample in the time are shown to Table 1.

In addition, the same was examined using the polyurethane prepared on the same conditions from polyethyleneglycol and MDI for the comparison.

The result is also joined and indicated to Table 1.

[TABLE 1]

期 間 (週)	重量減少率 (%)	
	本発明品	比較品
3	2. 2	0. 8
6	4. 2	1. 9
1 2	6. 7	3. 2

Time period (weeks), weight decrease rate (this invention, comparison)

#### 実施例 2

糖みつ 1 0 0 部をポリエチレングリコール 4 0 0 部に溶解して溶液を得た。この溶液 5 g を実施例 1 で示したのと同じの条件で反応させポリウレタンフォームを得た。得られたフォームについて、実施例 1 と同様にしてその生分解性試験を行った。その結果を表 2 に示す。

#### Example 2

100 parts of molasses were dissolved in 400 parts of polyethyleneglycol, and the solution was obtained.

5g of this solution was made to react on the conditions of the same as having shown in Example 1, and the polyurethane foam was obtained.

About the obtained foam, the biodegradable test was performed like Example 1.

The result is shown to Table 2.

【表 2】

[TABLE 2]

期間 (週)	重量減少率 (%)
3	2. 3
6	4. 5
1 2	7. 2

Time period (weeks), weight decrease rate

## 実施例 3

実施例 2 において、糖みつの代りに植物油の水酸基含有変性体（でんぷん油の廃油）を用いた以外は同様にしてポリウレタンフォームを作り、そのフォームの生分解性を調べた。その結果を表 3 に示す。

## Example 3

In Example 2, except having used the hydroxyl-containing denatured object (waste oil of a starch oil) of a vegetable oil instead of the molasses, the polyurethane foam was made similarly and the biodegradability of the foam was investigated.

The result is shown to Table 3.

【表 3】

[TABLE 3]

期間 (週)	重量減少率 (%)
3	1. 3
6	3. 3
12	5. 9

Time period (weeks), weight decrease rate



## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)